



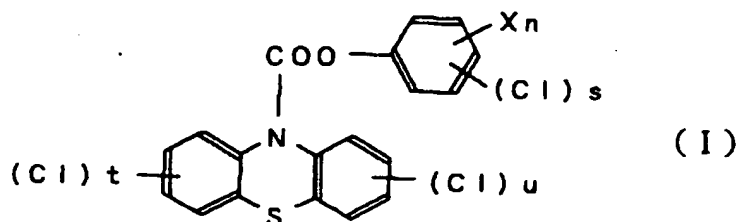
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/43041</p> <p>(43) 国際公開日 1997年11月20日(20.11.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01609</p> <p>(22) 国際出願日 1997年5月14日(14.05.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/145134 1996年5月14日(14.05.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 水澤 繁(MIZUSAWA, Shigeru)[JP/JP] 〒979-01 福島県いわき市勿来町関田障子川13-18 Fukushima, (JP)</p> <p>砂川和彦(SUNAGAWA, Kazuhiko)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町中央2-5-14 Fukushima, (JP)</p> <p>穂積利男(HOZUMI, Toshio)[JP/JP] 〒979-01 福島県いわき市勿来町白米林ノ中30-188 Fukushima, (JP)</p> <p>野中次男(NONAKA, Tsugio)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町花ノ井78-133 Fukushima, (JP)</p>		<p>松田紀晴(MATSUDA, Toshiharu)[JP/JP] 〒979-01 福島県いわき市勿来町四沢作田4-28 Fukushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 渡部 剛(WATANABE, Takeshi) 〒101 東京都千代田区神田錦町一丁目8番5号 親和ビル2階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: REGIOSELECTIVE NUCLEAR CHLORINATION CATALYST FOR AROMATIC HYDROCARBONS AND PROCESS FOR NUCLEAR CHLORINATION</p> <p>(54)発明の名称 芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒および核塩素化方法</p> <div data-bbox="243 1281 1315 1617"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div> <p>(57) Abstract Novel phenyl 10H-phenothiazine-10-carboxylates of general formula (I), combinations of which with Lewis acids are useful as regioselective nuclear chlorination catalysts for aromatic hydrocarbons. The catalysts are advantageous in that the regioselectivity is not lowered even when the nuclear chlorination is conducted at a reaction temperature exceeding 45 °C and that the regioselectivity is enhanced with an increasing degree of chlorination. In general formula (I), x is halogeno, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, nitro or cyano and n is an integer of 0 to 5, with the proviso that when n is 2 or above, X's may be the same or different from each other; s is an integer of 0 to 5; t is an integer of 0 to 4; and u is an integer of 0 to 4, with the proviso that the sum total of n and s is 5 or below.</p>		

(57) 要約

ルイス酸との併用で、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として用いられる新規10-置換-10H-フェノチアジン類を提供する。下記式(I)で示される10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類は、ルイス酸と併用することにより、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として使用できる。この触媒は、45℃を越える反応温度で核塩素化を行っても、位置選択性が低下しない利点を有し、また、塩素化度を上げるに従って、位置選択性が向上する利点を有する。



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、Xは同一または相異なっているてもよく、sは、0～5の整数を示し、tは、0～4の整数を示し、uは、0～4の整数を示し、ただし、(n+s)は、5以下である。)

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TC	タークス
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CJ	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KC	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明細書

芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒および核塩素化方法

[技術分野]

本発明は、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒およびそれを用いる芳香族炭化水素の位置選択的核塩素化方法に関する。

[背景技術]

芳香族炭化水素類の核塩素化物は、高分子、医薬および農薬の原料として重要な化合物である。したがって、芳香族炭化水素類を位置選択性よく核塩素化する技術について、種々の提案がなされている。

芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として使用される化合物の内、ルイス酸と混合使用する10-置換-10H-フェノチアジン類については、次のような提案がある。

特開昭59-206051号公報には、10-アリールカルボニル-10H-フェノチアジン、10-ハロカルボニル-10H-フェノチアジンおよび $10-CH_xX_yCO-10H-フェノチアジン$ [Xはクロロまたはブロム原子を表し、xは0～3であり、yは1～3である。]が記載されている。

特開昭60-125251号公報には、10-低級アルキルカルボニル-10H-フェノチアジン、10-アリールカルボニル-10H-フェノチアジンおよび10-ハロアルキルカルボニル-10H-フェノチアジンが記載されている。

特開平4-305544号公報には、 $10-CF_3(CF_2)_nCO-10H-フェノチアジン$ [n=0, 1または2]が記載されている。

一方、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル

の製造方法は、Chem. Ber., 111, 1453-63 (1978) に記載されている。

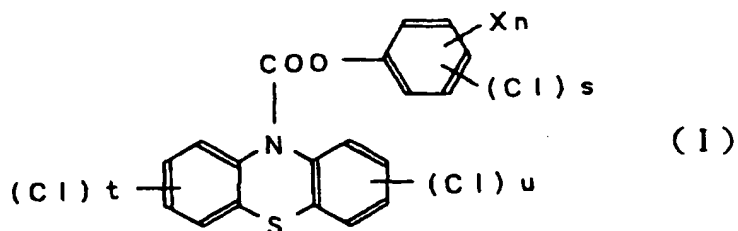
しかしながら、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として、ルイス酸と混合使用する新しい特徴を有する10-置換-10H-フェノチアジン類の提案が望まれている。

[発明の開示]

そこで、本発明者らは、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化に関し、従来報告のない種々の10-置換-10H-フェノチアジン類について鋭意研究を重ねた結果、下記に詳記する10-置換-10H-フェノチアジン類が、ルイス酸と併用すると、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として有利であることを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明は次の構成上の特徴を有する。

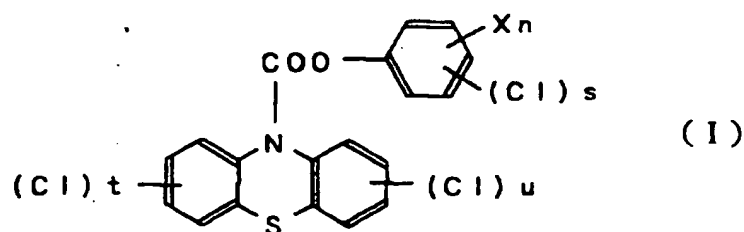
第1の発明は、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒に関するものであって、下記式(1)で示される10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類と、ルイス酸類とよりなることを特徴とする。



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、
nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、Xは同一または相異なっていてよく、

s は、0～5の整数を示し、t は、0～4の整数を示し、u は、0～4の整数を示し、(n + s) は、5以下である。)

第2の発明は、下記式(I)の10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類に関する。



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、Xは同一または相異なっているいてもよく、

s は、0～5の整数を示し、t は、0～4の整数を示し、u は、0～4の整数を示し、(n + s) は、5以下である。ただし、n = s = t = u = 0を除く。)

第3の発明は、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化方法に関するものであって、触媒として、上記式(I)で示される10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類とルイス酸類とを併用して芳香族炭化水素類を塩素化することを特徴とする。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化反応とは、基質である芳香族炭化水素類のベンゼン環上の核塩素化反応であって、既に存在している置換基に対する特定の位置に、選択性よく核塩素化する反応を意味する。

例えば、核塩素化で、オルソおよびパラ配向を示すクロロベンゼンおよびトルエンにおけるパラ選択性の塩素化反応を意味する。

芳香族炭化水素類に既に存在している置換基としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択されるハロゲン原子、炭素数1～6個のアルキル基、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチルおよび1, 1-ジメチルエチルを含む炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～6個のアルコキシ基、好ましくは、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよび(1-メチルエチル)オキシを含む炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数1～6個のアルキルチオ基、好ましくは、メチルチオ、エチルチオを含む炭素数1～4個のアルキルチオ基を例示することができる。

本発明により核塩素化される芳香族炭化水素類は、ベンゼン環が上記の置換基の1～3個で置換されているものである。さらに、置換基としての炭素数1～6個のアルキル基の一部が、ベンゼン環上のオルソ位と単結合によって環を形成してもよく、また、酸素、硫黄等のヘテロ原子を介して結合して環を形成していてもよい。

さらに、置換基としての炭素数1～6個のアルコキシ基の一部または炭素数1～6個のアルキルチオ基の一部が、ベンゼン環上のオルソ位と単結合によって環を形成してもよく、また、酸素、硫黄等のヘテロ原子を介して結合して環を形成していてもよい。

上記中、ベンゼン環と、ベンゼン環に縮合した酸素や硫黄を含む環とからなる化合物は、通常、複素環化合物に分類されて、芳香族炭化水素類とは区別されているが、本発明では、これらの化合物もベンゼン環上の置換基の変形したものとして芳香族炭化水素類の範囲に包含するものと定義する。

また、ベンゼン、およびp-キシレンのように同じ置換基がp-位に

結合しているベンゼン化合物のように、1個目の塩素原子が導入される核塩素化では、構造上位置選択性は示されないが、2個目の塩素原子が導入される核塩素化において位置選択性を示すような芳香族炭化水素類も、本発明において基質として使用することができる。

本発明で触媒として使用する式(I)で示される10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類は、例えば、特開昭59-206051公報に定義された置換基を持つ化合物や、特開昭60-125251公報に記載されている10-ベンゾイル-10H-フェノチアジン等と構造上最も類似性を有している。しかしながら、式(I)で示される化合物は、10位に、ベンゾイル基のフェニル基とカルボニル基との間に酸素原子が挿入された構造の置換基を有する化合物であって、10-ベンゾイル-10H-フェノチアジン類とは構造を異にするものである。したがって、従来、本発明の上記式(I)で示される化合物による位置選択性核塩素化の提案はなされていないので、本発明は新規な発明である。

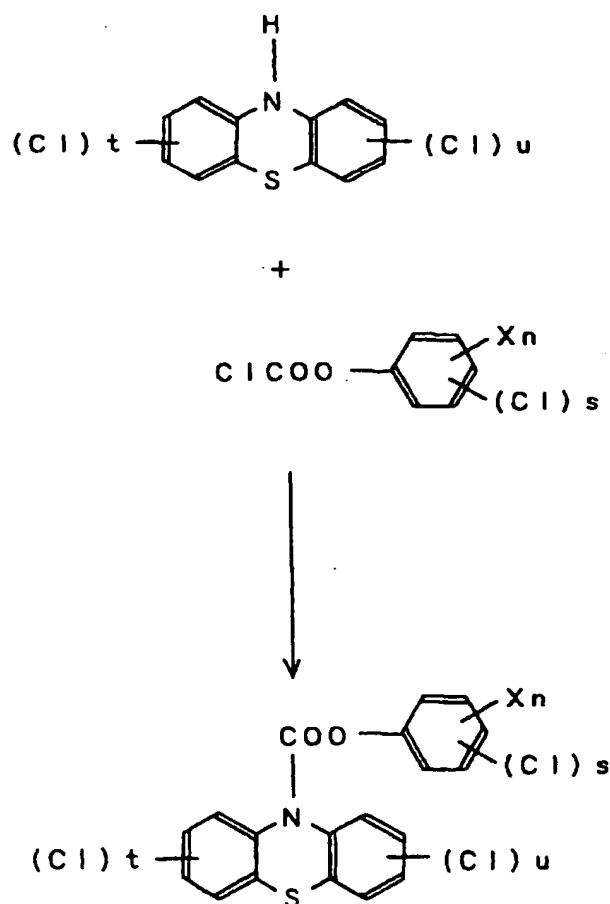
さらに、本発明の式(I)で示される化合物は、それによる核塩素化の位置選択性が、構造上最も類似性のある10-ベンゾイル-10H-フェノチアジンから予想できない位に大きいという利点を有している。

さらにまた、式(I)で示される化合物による核塩素化の位置選択性は、45℃を越える反応温度で核塩素化を行った場合であっても、低下しない。また、塩素化度(本発明の核塩素化反応で、基質である芳香族炭化水素類1モルに置換した塩素のモル数)を上げるにしたがって、位置選択性が向上する。

これらの利点もまた、本発明者らが見いだした式(I)で示される化合物の有する特徴の一つである。その結果、本発明によれば、融点が高い基質を使用したり、融点が高い生成物を製造する核塩素化反応におい

て、反応中の固結の恐れなしに、高い塩素化度の核塩素化が可能であり、また、反応熱の除去が容易である。

本発明の式 (I) で示される化合物は、下記反応式で示すように、10H-フェノチアジン類 (II) とクロロギ酸フェニル類 (III) とから、Chem. Ber., 111, 1453-63 (1978) (10H-フェノチアジンとクロロギ酸フェニルとをベンゼンまたはキシレン中で、5時間攪拌加熱して、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルを製造する方法が記載されている。) に記載の方法に準じた操作によって製造することができる。



式(1)において、所望する値の s 、 t および u を有する化合物は、上記反応式のように、所望する値の t および u を有するフェノチアジン類(II)および所望する値の s を有するクロロギ酸フェニル類(III)から誘導することができる。さらに、所望する値より少ない値の s 、 t および u を有する化合物(1)を、核塩素化(通常は、塩素または塩化スルフリルと、ルイス酸とを使用する。)によって、所望する値の s 、 t および u を有する化合物(1)に誘導することもできる。

式(1)で示される化合物における n については、0または1が好ましい。

X については、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基および炭素数1～4個のアルコキシ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、メチル基およびメトキシ基がより好ましい。 s については、0～2の整数が好ましく、 t および u については、各々0～3の整数が好ましい。

これらの好ましい定義の組合わせに含まれる置換基をその結合位置と共に、式(1)で示される化合物のフェノチアジン環について示せば、無置換($t=u=0$)、1-クロロ、2-クロロ、2, 8-ジクロロ、1, 2, 8-トリクロロ、2, 3, 8-トリクロロ、2, 4, 8-トリクロロ、1, 2, 7, 8-テトラクロロ、2, 4, 7, 8-テトラクロロ、および2, 3, 4, 7, 8-ペンタクロロをあげることができる。また、フェニル基について示せば、無置換($n=s=0$)、4-フルオロ、4-クロロ、4-メチルおよび4-メトキシをあげることができる。

本発明の核塩素化では、ルイス酸の使用が必要である。使用するルイス酸は、金属元素または金属元素を構成要素とする化合物から、反応系内で生じるルイス酸であってもよい。

本発明においては、ルイス酸の中でも、塩化第二鉄、塩化アルミニウ

ムおよび三塩化アンチモンからなる群から選択される少なくとも一種のルイス酸の使用が好ましい。

本発明において、核塩素化される基質である芳香族炭化水素類としては、ベンゼン（ベンゼンから反応系内で生成するクロロベンゼンが本発明の基質になるので、ベンゼンも基質として使用できる）、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン（*p*-キシレンから反応系内で生成する1-クロロ-2, 5-ジメチルベンゼンが本発明の基質になるので、*p*-キシレンも使用できる）、クロロベンゼン、クロロトルエンおよび*o*-ジクロロベンゼンおよび1-クロロ-2, 5-ジメチルベンゼンからなる群から選択される少なくとも一種を使用するのが好ましい。

本発明の核塩素化反応においては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類を反応溶媒として使用することができる。

また、基質である上記の芳香族炭化水素類、および上記のハロゲン化炭化水素類は、式（1）で示される化合物の核塩素化反応における溶媒としても使用することができる。

式（1）で示される化合物の核塩素化反応において、式（1）の化合物に対する溶媒および／またはルイス酸の使用割合、および塩素化速度等の反応条件によって、生成する核塩素化異性体を制御することができる。例えば、式（1）の化合物／ルイス酸のモル比が、1～3（好ましくは、1.5～2）となる量のルイス酸を使用し、式（1）の化合物の濃度が0.5%（好ましくは、0.2%）よりも低い濃度となる量の溶媒を使用して、核塩素化反応を行えば、フェノチアジン環の1位にも塩素が結合している異性体の生成を優先させることができる。

式（1）で示される化合物の核塩素化反応は、通常、フェノチアジン

環部分が無置換の化合物〔化合物 ($t = u = 0$) 〕を使用して行われる。

本発明の位置選択的核塩素化方法は、式 (I) で示される化合物とルイス酸類とを触媒として併用して反応を行うことを特徴とするが、基質の核塩素化後に反応混合物から、生成物を蒸留で取り出し、残渣に再び基質を加えて、核塩素化を行うような繰り返し反応方法や、反応混合物の一部を基質に加えて、核塩素化を行うような反応方法も可能である。これらの反応方法の場合に、式 (I) で示される化合物および／またはルイス酸類は、反応工程の途中で追加しても差し支えない。

本発明において、基質である芳香族炭化水素類 1 モルに対するルイス酸の使用量 (ミリモル) は、0.03～6、好ましくは、0.09～4、より好ましくは、0.15～3 である。

ルイス酸 1 ミリモルに対する式 (I) で示される化合物の使用量 (ミリモル) は、0.3～20、好ましくは、0.6～15 であり、より好ましくは、1～10 である。

本発明における核塩素化は、必要量または過剰量の気体状または液体状の塩素を用いて行い、次の塩素化度に見合う量を反応させる。

塩素化度 (本発明の核塩素化反応で、基質である芳香族炭化水素類 1 モルに置換した塩素のモル数) は、0.2～1.5、好ましくは、0.3～1.2、より好ましくは、0.4～1 である。したがって、ベンゼンや p-キシレンを基質として使用する場合には、塩素化度は、1.2～2.5、好ましくは、1.3～2.2、より好ましくは、1.4～2 のように、上記の範囲に 1 を加えた塩素化度まで核塩素化することにより本発明の位置選択性が顕著になる。

本発明における反応温度は、好ましくは 1～90℃、より好ましくは、45～75℃ である。

[実施例]

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

^1H NMRの項の略号は、次の意味を示す。

s（一重線）、d（二重線）、m（多重線）、dd（二重二重線）。

また、d、ddの後ろの数字は、カップリング定数（単位、Hz）を示す。

製造例1

（クロロベンゼンの核塩素化）

〔触媒として、塩化第二鉄と10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル（以下の参考製造例1で製造したものを使用）とを併用〕

室温下、遮光した反応器中のクロロベンゼン246g（2.19モル）に、攪拌下で、塩化第二鉄0.47g（2.9ミリモル）および10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル4.7g（14.7ミリモル）を加えた。ついで、混合物の温度を50℃に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、7時間かけて、クロロベンゼンを基準に塩素化度0.48（ベンゼン基準の塩素化度は1.48）まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量（%）を示す。

クロロベンゼン（44.92）、o-ジクロロベンゼン（7.34）、
m-ジクロロベンゼン（0.05）、p-ジクロロベンゼン
（47.66）、トリクロロベンゼン（0.04）

上記の組成から算出された $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、87（%）であった。

製造例 2

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル(以下の参考製造例1で製造したものを使用)とを併用]

① 室温下、遮光した反応器中のベンゼン150g(1.92モル)に、攪拌下で、塩化第二鉄0.06g(0.37ミリモル)および10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル0.179g(0.56ミリモル)を加えた。ついで、混合物の温度を60℃に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、5.5時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度1.59まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0.04)、クロロベンゼン(35.05)、o-ジクロロベンゼン(8.85)、m-ジクロロベンゼン(0.07)、p-ジクロロベンゼン(55.93)、トリクロロベンゼン(0.07)
上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、86

(%)であった。

② 上記①の反応混合物に、60℃で、さらに、4.5時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度1.96まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0)、クロロベンゼン(3.11)、o-ジクロロベンゼン(11.89)、m-ジクロロベンゼン(0.08)、p-ジクロロベンゼン(84.8)、トリクロロベンゼン(0.12)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、88

(%)であった。

製造例 3

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル(以下の製造例8で製造したものを使用)とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン150g(1.92モル)に、攪拌下で、塩化第二鉄0.12g(0.74ミリモル)および10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル0.524g(1.48ミリモル)を加えた。ついで、混合物の温度を50℃に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、9時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度1.84まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0.01)、クロロベンゼン(13.13)、o-ジクロロベンゼン(11.74)、m-ジクロロベンゼン(0.08)、p-ジクロロベンゼン(74.89)、トリクロロベンゼン(0.14)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、86(%)であった。

製造例 4

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メチルフェニル)エステル(以下の製造例9で製造したものを使用)とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン150g(1.92モル)に、攪拌下で、塩化第二鉄0.12g(0.74ミリモル)および10H-

フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メチルフェニル)エステル0.493 g (1.48ミリモル)を加えた。ついで、混合物の温度を50℃に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、9時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度1.75まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0.02)、クロロベンゼン(20.53)、o-ジクロロベンゼン(13.73)、m-ジクロロベンゼン(0.12)、p-ジクロロベンゼン(65.49)、トリクロロベンゼン(0.1)
上記の組成から算出した($p \div (o + p) \times 100$)の値は、83

(%)であった。

製造例5

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メトキシフェニル)エステル(以下の製造例10で製造したものを使用)とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン150 g (1.92モル)に、攪拌下で、塩化第二鉄0.12 g (0.74ミリモル)および10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メトキシフェニル)エステル0.517 g (1.48ミリモル)を加えた。ついで、混合物の温度を50℃に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、8時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度1.58まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0.09)、クロロベンゼン(35.71)、o-ジクロロベンゼン(11.41)、m-ジクロロベンゼン(0.14)、p

ージクロロベンゼン (52.54)、トリクロロベンゼン (0.11)
上記の組成から算出された $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、82
(%) であった。

製造例 6

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と 2-クロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル (以下の製造例 11 で製造したものを使用) とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン 150 g (1.92 モル) に、
攪拌下で、塩化第二鉄 0.06 g (0.37 ミリモル) および 2-クロ
ロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル 0.
196 g (0.56 ミリモル) を加えた。

ついで、混合物の温度を 60℃ に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹
き込んで、7.0 時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度 1.5 まで塩
素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次
の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の
含有量 (%) を示す。

ベンゼン (0.25)、クロロベンゼン (42.27)、o-ジクロ
ロベンゼン (8.73)、m-ジクロロベンゼン (0.11)、p-
ジクロロベンゼン (48.56)、トリクロロベンゼン (0.07)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、85
(%) であった。

製造例 7

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と 10H-フェノチアジン-10-カルボン
酸フェニルエステルの核塩素化物 (以下の製造例 12 の (A) で得られ

た反応混合物の一部を使用) とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン 144 g (1.84 モル) に、攪拌下で、塩化第二鉄 0.05 g (0.308 ミリモル) および製造例 9 で得られた反応混合物 287 g の内の 9.92 g [この混合物使用量には、製造例 9 の核塩素化出発原料の内の、塩化第二鉄 0.016 g (0.097 ミリモル) および 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル 0.158 g (0.49 ミリモル) を含んでいる] を加えた。ついで、混合物の温度を 60℃ に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、3.5 時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度 1.72 まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量 (%) を示す。

ベンゼン (0.01)、クロロベンゼン (23.29)、o-ジクロロベンゼン (11.07)、m-ジクロロベンゼン (0.14)、p-ジクロロベンゼン (65.39)、トリクロロベンゼン (0.11)
上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、86 (%) であった。

比較製造例 1

(ベンゼンの核塩素化)

[触媒として、塩化第二鉄と 10-ベンゾイル-10H-フェノチアジン (以下の参考製造例 2 で製造したものを使用) とを併用]

室温下、遮光した反応器中のベンゼン 150 g (1.92 モル) に、攪拌下で、塩化第二鉄 0.12 g (0.74 ミリモル) および 10-ベンゾイル-10H-フェノチアジン 0.499 g (1.48 ミリモル) を加えた。ついで、混合物の温度を 50℃ に上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、7 時間かけて、ベンゼンを基準に塩素化度 1.58

まで塩素化した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の成分よりなる組成を有することが確認された。なお、括弧は各成分の含有量(%)を示す。

ベンゼン(0.14)、クロロベンゼン(34.97)、*o*-ジクロロベンゼン(25.81)、*m*-ジクロロベンゼン(0.23)、*p*-ジクロロベンゼン(38.62)、トリクロロベンゼン(0.23)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、60(%)であった。

製造例 8

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステルの製造)

(1) 製造例

10H-フェノチアジン5.00g(25.1ミリモル)をクロロベンゼン50mLに溶解した。この溶液にクロロ蟻酸4-クロロフェニルエステル($\text{ClCOOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$)5.036g(26.3ミリモル)を室温に加え、還流下、15時間反応させた。反応をガスクロマトグラフィーで追跡した結果、未反応10H-フェノチアジンが9.1%であり、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステルが91.8%であった。

マーカー法で定量した収率は、90.2%であった。

反応液を室温に冷却し、減圧下、クロロベンゼンを留去した。粗結晶を酢酸エチルで再結晶した。析出した結晶を濾取、真空乾燥して目的物6.9gを得た。

(2) 物性

淡緑色結晶、m. p. : 179-180℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 1742 (C=O), 1332, 1224,

756

MS (m/e, 比強度) : 353 (33, M^+), 198 (100)

製造例9

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 (4-メチルフェニル)
エステルの製造)

(1) 製造例

10H-フェノチアジン5.00g (25.1ミリモル) をクロロベンゼン50mLに溶解した。この溶液にクロロ蟻酸4-メチルフェニルエステル ($ClCOOC_6H_4CH_3$) 5.62g (30.1ミリモル) を室温に加え、還流下、15時間反応させた。反応をガスクロマトグラフィーで追跡した結果、未反応10H-フェノチアジンが19.2%であり、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 (4-メチルフェニル) エステルが80.7%であった。

マーカー法で定量した収率は、79.3%であった。

反応液を室温に冷却し、減圧下、クロロベンゼンを留去した。粗結晶を酢酸エチルで再結晶した。析出した結晶を濾取、真空乾燥して目的物6.2gを得た。

(2) 物性

無色結晶、m. p. : 166-167℃

1H NMR ($CDCl_3$, δ ppm) : 2.27

(s, 3H, $-CH_3$), 7.0-7.66 (m, 12H)

IR (KBr, cm^{-1}) : 1724 (C=O), 1512, 1484,

1468, 1334, 1262, 1222, 1210,

1192, 1014, 760

MS (m/e, 比強度) : 333 (78, M^+), 198 (100)

製造例10

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メトキシフェニル)エステル)の製造)

(1) 製造例

10H-フェノチアジン5.00g(25.1ミリモル)をクロロベンゼン50mLに溶解した。この溶液にクロロ蟻酸4-メトキシフェニルエステル($\text{ClCOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$)4.91g(26.3ミリモル)を室温に加え、還流下、15時間反応させた。反応をガスクロマトグラフィーで追跡した結果、未反応10H-フェノチアジンが20.5%であり、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-メトキシフェニル)エステルが79.3%であった。

マーカー法で定量した収率は、78.0%であった。

反応液を室温に冷却し、減圧下、クロロベンゼンを留去した。粗結晶を酢酸エチルで再結晶した。析出した結晶を濾取、真空乾燥して目的物5.8gを得た。

(2) 物性

淡緑色結晶、m. p. : 129-130°C

IR (KBr, cm^{-1}) : 1734 (C=O), 1510, 1486, 1468, 1338, 1218, 1196, 1034, 1014, 764

MS (m/e, 比強度) : 349 (85, M^+), 198 (100)

製造例11

(2-クロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの製造)

(1) 製造例

2-クロロ-10H-フェノチアジン5.84g(25.1ミリモル)をクロロベンゼン60mLに溶解した。この溶液にクロロ蟻酸フェニル

エステル ($\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$) 4.11 g (23.1ミリモル) を室温に加え、還流下、16時間反応させた。反応をガスクロマトグラフィーで追跡した結果、未反応2-クロロ-10H-フェノチアジンは14.3%であり、2-クロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルは85.7%であった。

マーカー法で定量した収率は、84.1%であった。

反応液を室温に冷却し、減圧下、クロロベンゼンを留去した。粗結晶を酢酸エチル-ヘキサンより再結晶して、目的物6.70 gを得た。

(2) 物性

無色結晶、m. p. : 127-128°C

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.10-7.70 (m, 12H)

MS (m/e , 比強度) : 353 (52, M^+), 232 (100), 196 (42)

製造例 12

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物)

(A) 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物の製造

室温下、遮光した反応器中のクロロベンゼン246 g (2.19モル) に、攪拌下で、無水塩化第二鉄0.47 g (2.9ミリモル) および10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル4.7 g (14.7ミリモル) を加えた。ついで、混合物の温度を50°Cに上げ、同温度で、気体状の塩素を吹き込んで、7時間かけてクロロベンゼンを基準に塩素化度0.48 (ベンゼン基準の塩素化度は1.48) まで塩素化し、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル

の核塩素化物を含む反応混合物 287 g を得た。この混合物中の 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物は、フェノチアジン環及び、フェニル基上に 3~6 個の塩素を有していた。

これらの核塩素化物分析のガスクロマトグラフィーの条件および保持時間を以下に記載する。

(ガスクロマトグラフィーの条件)

装置 : 島津製作所 (株) 製ガスクロマトグラフ GC-14B

カラム : ガラスカラム外径 5 mm、内径 3 mm、長さ 2 m

充填剤 : ジーエルサイエンス (株) 製

Silicone OV-17 5%

Chromosorb WAW DMCS 30~50メ

ッシュ

カラム温度 : 280℃

インジェクション温度 : 300℃

キャリアーガス : ヘリウム、120 kPa (at 280℃)

検出器 : FID (FID 条件、水素 55 kPa、空気 50 kPa)

保持時間 (分) [s + t + u (核置換塩素の個数)] :

11.6 [3]、15.7 [4]、17.7 [4]

20.6 [5]、23.4 [5]、27.2 [5]

30.1 [5]、34.8 [6]、40.4 [6]

(B) 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物の分離

減圧下、90℃で、上記 (A) の混合物 30 g から、クロロベンゼンとクロロベンゼン核塩素化物の留分を留去した。蒸留残を酢酸エチルに溶解し、飽和食塩水で 2 回洗浄後、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルを留去して、結晶を得た。この結晶をアセト

ニトリルに溶解し、ODSカラムで分画分取後、アセトニトリルから再結晶し、以下に示す核塩素化物を得た。

これらの核塩素化物の一部について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の保持時間および理化学的性質を以下に記載する。

(HPLCの条件)

装置 : 日立製作所 (株) 製高速液体クロマトグラフ L-6200

カラム : Shodex ODS pak F-411A

4.6 ϕ \times 150 mm

Eluent : CH₃CN/H₂O (70/30)

Flow rate : 1.0 mL/min

Detector : UV-268 nm

温度 : 30°C

保持時間 (分) [s + t + u (核置換塩素の個数)] :

11.8 [3], 17.5 [4], 18.9 [4]

26.1 [5], 28.9 [5], 40.8 [6]

①保持時間 11.8 分:

2, 8-ジクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸

(4-クロロフェニル) エステル

無色結晶、m. p. : 213~214°C

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm) :

7.373 (d, 8.54), 7.154 (d, 8.54),

7.645 (d, 2.44), 7.238 (dd, 2.44,

7.94), 7.334 (d, 7.94)

MS (m/e 比強度) : 423 (18, M⁺), 266 (100),

231 (8), 196 (14)

②保持時間 17.5 分:

2, 3, 8-トリクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル

無色結晶、m. p. : 218~219℃

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.369 (d, 8.54), 7.140 (d, 8.54),
7.628 (d, 2.44), 7.245 (dd, 1.22,
8.55), 7.328 (d, 8.55), 7.491 (s),
7.733 (s)

MS (m/e 比強度) : 457 (18, M^+), 301 (100),
265 (9), 230 (21), 195 (6)

③ 保持時間 18.9 分 :

2, 4, 8-トリクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル

無色結晶、m. p. : 179~180℃

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.360 (d, 8.54), 7.132 (d, 8.54),
7.544 (d, 1.83), 7.260 (dd, 1.83,
8.54), 7.377 (d, 8.54),
7.372 (d, 1.83), 7.630 (d, 1.83)

MS (m/e 比強度) : 457 (26, M^+), 301 (100),
265 (10), 230 (20), 195 (4)

④ 保持時間 26.1 分 :

テトラクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル [混合物]

無色結晶、m. p. : 198~200℃

MS (m/e 比強度) : 491 (26, M^+), 336 (100),

300 (8), 265 (20), 230 (3), 194 (5)

⑤保持時間28.9分:

2, 4, 7, 8-テトラクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル

無色結晶、m. p. : 238~240℃

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.363 (d, 8.55), 7.125 (d, 8.55),

7.534 (d, 1.84), 7.383 (d, 1.84),

7.543 (s), 7.726 (s)

MS (m/e 比強度) : 491 (24, M^+), 336 (100),

301 (8), 264 (20), 230 (2), 194 (3)

⑥保持時間40.8分:

2, 3, 4, 7, 8-ペンタクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸(4-クロロフェニル)エステル

無色結晶

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.368 (d, 9.16), 7.122 (d, 9.16),

7.667 (s), 7.548 (s), 7.726 (s)

MS (m/e 比強度) : 525 (24, M^+), 370 (100),

335 (10), 298 (21), 264 (2),

230 (3), 156 (4), 111 (96)

製造例13

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物)

(A) 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物の製造および分離

無水塩化第二鉄 180 mg (1.11 ミリモル) と 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル (参考製造例 1 で製造したものを使用) 531 mg (1.67 ミリモル) にベンゼン 450 g (5.76 モル) を加えた。温度を 60℃ に維持しながら塩素を 3.0 mol/h の割合で導入し、3.5 時間反応を行った。ついで、減圧下、90℃ で、塩素化反応液から、ベンゼンとベンゼン核塩素化物の留分を留去した。

蒸留残を酢酸エチルに溶解し、飽和食塩水で 2 回洗浄後、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧下、ロータリーエバポレーターで留去し、結晶物を得た。結晶物をアセトニトリルに溶解し、ODS カラムクロマトグラフィーおよびシリカカラムクロマトグラフィーで分画し、アセトニトリルから再結晶して、以下に示す核塩素化物を得た。

10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物は、フェノチアジン環及びフェニル基上に、3~6 個の塩素を有していた。

(B) これらの核塩素化物の一部について、高速液体クロマトグラフィーの保持時間および理化学的性質を以下に記載する。

(HPLC の条件)

装置 : 日立製作所 (株) 製高速液体クロマトグラフ L-6200

カラム : Shodex ODS pak F-411A 4.6 ϕ × 150 mm

Eluent : CH₃CN/H₂O (70/30)

Flow rate : 1.0 mL/min

Dectector : UV-268 nm

温度 : 30℃

保持時間 (分) [s + t + u (核置換塩素の個数)] :

17.0 [4], 24.9 [5], 27.4 [5]

①保持時間17.0分:

1, 2, 8-トリクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 (4-クロロフェニル) エステル

無色結晶、m. p. : 148~149℃

MS (m/e 比強度) : 457 (20, M⁺), 302 (100),
265 (9), 230 (22), 194 (6)

フェノチアジン環の1位を含む塩素の結合位置の確認は、¹H-NMR および ¹³C-NMR で行った。

②保持時間24.9分:

1, 2, 7, 8-テトラクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 (4-クロロフェニル) エステル

無色結晶、m. p. : 197~198℃

MS (m/e 比強度) : 491 (12, M⁺), 336 (100),
301 (9), 264 (20), 229 (2), 194 (4)

フェノチアジン環の1位を含む塩素の結合位置の確認は、¹H-NMR および ¹³C-NMR で行った。

③保持時間27.4分:

テトラクロロ-10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 (4-クロロフェニル) エステル (混合物)

無色結晶、m. p. : 154~156℃

MS (m/e 比強度) : 491 (12, M⁺), 336 (100),
301 (6), 264 (20), 228 (2), 194 (4)

製造例14

(トルエンの核塩素化反応)

(A) 触媒の調製

無水塩化第二鉄 60 mg と 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル（参考製造例1で製造したものを使用） 177 mg にベンゼン 150 g を加えた。温度を 60℃ に維持しながら塩素を 1.0 mol/h の割合で導入し、3.5 時間反応を行った。ついで、減圧下、90℃ で、塩素化反応液からベンゼンとベンゼン核塩素化物の留分を留去した。この蒸留残を触媒として、下記 (B) に示すトルエンの核塩素化反応を行った。上記の蒸留残は、製造例 13 の (B) に示した①～③の 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルの核塩素化物を含んでいた。

(B) 核塩素化反応

上記 (A) で調製した触媒に、トルエン 184.3 g (2.00 モル) を加え、30℃ に維持しながら、塩素 1.0 mol/h の割合で導入した。2 時間の反応終了時に、ガスクロマトグラフィーで分析し、次の重量組成 (%) の反応混合物を得た。

トルエン (2.77)、オルソクロロトルエン (44.10)、

パラクロロトルエン (52.59)、ジクロロトルエン (0.54)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、54.4% であった。

製造例 15

(エチルベンゼンの核塩素化反応)

上記製造例 14 (A) と同様にして調製した触媒に、エチルベンゼン 106.2 g (1.00 モル) を加え、30℃ に維持しながら塩素を 0.5 mol/h の割合で導入した。2 時間の反応終了時に、ガスクロマトグラフィーで分析し、次の重量組成 (%) の反応混合物を得た。

エチルベンゼン (6.05)、オルソクロロエチルベンゼン

(35.60)、パラクロロエチルベンゼン(58.35)

上記の組成から算出した $\{p \div (o + p) \times 100\}$ の値は、62.1%であった。

製造例16

(パラキシレンの核塩素化反応)

上記製造例14(A)と同様にして調製した触媒に、パラキシレン106g(1モル)を加え、温度を50℃に維持しながら塩素を0.75mol/hの割合で導入した。2時間の反応終了時に、反応生成物を分析したところ、次の重量組成(%)であることが確認された。

パラキシレン(0.03)、2-クロロパラキシレン(58.34)、
2,5-ジクロロパラキシレン(35.95)、2,3-ジクロロパラキシレン(5.56)、トリクロロパラキシレン(0.12)

上記の組成から算出した $\{(2,5\text{-ジクロロ置換体}) \div ((2,3\text{-ジクロロ置換体}) + (2,5\text{-ジクロロ置換体})) \times 100\}$ の値は、86.6%であった。

参考製造例1

(10H-フェノチアジン-10-カルボン酸 フェニルエステルの製造)

(1) 製造例

10H-フェノチアジン5.00g(25.1ミリモル)をクロロベンゼン50mLに溶解した。この溶液にクロロ蟻酸フェニルエステル($\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$)4.125g(26.3ミリモル)を室温に加え、還流下、11時間反応させた。反応をガスクロマトグラフィーで追跡した結果、未反応10H-フェノチアジンは2.02%であり、10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルは97.98%であった。

マーカー法で定量した収率は、97.44%であった。

反応液を室温に冷却し、減圧下、クロロベンゼンを留去した。粗結晶を酢酸エチルで再結晶した。析出した結晶を濾取、真空乾燥して、目的物7.21gを得た。

(2) 物性

無色結晶、m. p. 165–166℃

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) :

7.0–7.56 (m, 13H)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3120, 3080, 1730 (C=O),

1592, 1502, 1484, 1484, 1468,

1448, 1334, 1312, 1218, 764, 750,

688

MS (m/e, 比強度) : 319 (69, M^+), 198 (100),

155 (20)

参考製造例2

(10-ベンゾイル-10H-フェノチアジンの製造)

(1) 製造例

室温下、反応器に10H-フェノチアジン5.08g (25.5ミリモル)、無水炭酸ソーダ10.03g (94.6ミリモル)、ジオキサン50gを仕込み、反応液を30℃に加温した。ベンゾイルクロリド10.74g (76.4ミリモル)、ジオキサン50gからなる混合溶液を30℃で、10分かけて滴下した。次いで、90℃に昇温し、3.5時間反応した。

反応液を室温に冷却後、濃塩酸30mL、水500mLからなる希塩酸中に注いだ。それにベンゼン200mLを加え、抽出し、ベンゼン層を水洗(80mL×3回)、重曹水100mLで洗浄後、さらに水洗し

た。

ベンゼン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧で、ベンゼンを留去し、粗結晶を得た。粗結晶をベンゼンから再結晶し、6.68 gの針状晶を得た。

(2) 物性

無色針状晶、m. p. : 173-174℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 3092, 3072, 1674 (C=O),
1480, 1464, 1448, 1326, 1262, 766,
752, 732, 706, 690

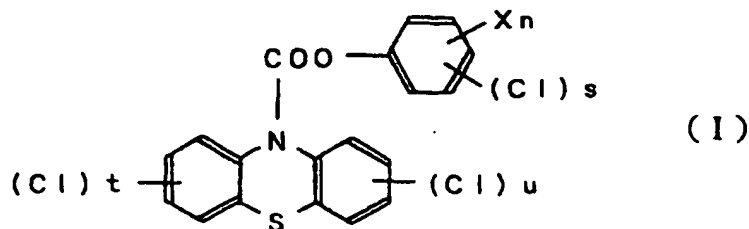
MS (m/e , 比強度) : 303 (42, M^+), 198 (82),
105 (100)

[産業上の利用可能性]

本発明による10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類とルイス酸との併用は、芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒として有用である。さらに、この組み合わせによる位置選択的核塩素化用触媒は、45℃を越える反応温度で核塩素化を行っても、位置選択性が低下しない特徴及び、塩素化度を上げるにしたがって、位置選択性が向上する利点を有する。

請求の範囲

1) 下記式 (I) で示される 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類とルイス酸類とよりなることを特徴とする芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化用触媒。



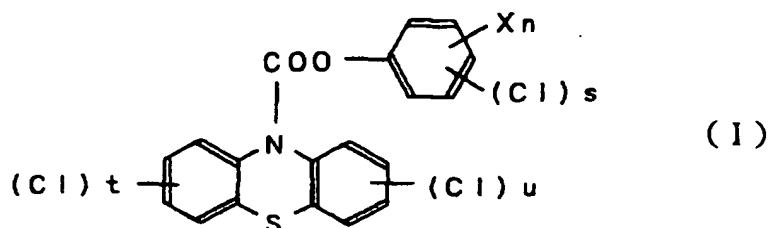
(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、

nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、Xは同一または相異なっているもよく、

sは、0～5の整数を示し、tは、0～4の整数を示し、uは、0～4の整数を示し、(n+s)は、5以下である。)

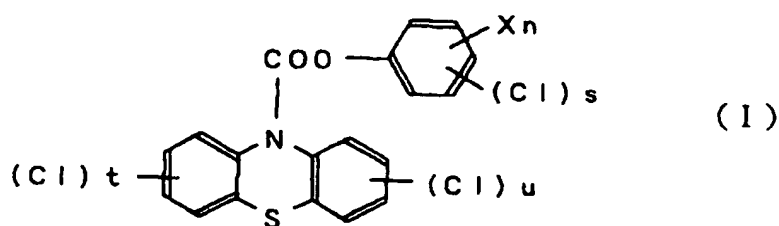
2) 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルが、式 (I) における n が 0 または 1 の整数を示し、s が 0～2 の整数を示し、t 及び u が、各々、0～3 の整数を示し、X がハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基を示す化合物であり、ルイス酸が、塩化第二鉄、塩化アルミニウムおよび三塩化アンチモンからなる群から選択される少なくとも一種である請求項 1 記載の芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化触媒。

3) 下記式 (I) で示される 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類。



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、
nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、複数のXは同一または相異なっているもよく、
sは、0～5の整数を示し、tは、0～4の整数を示し、uは、0～4の整数を示し、(n+s)は、5以下である。ただし、n=s=t=u=0を除く。)

4) 触媒として、下記式(I)で示される10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステル類とルイス酸類とを併用し、芳香族炭化水素類を塩素化することを特徴とする芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化方法。



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基を示し、
nは、0～5の整数を示し、nが2より大きい時には、Xは同一または相異なっているもよく、
sは、0～5の整数を示し、tは、0～4の整数を示し、uは、0～4

の整数を示し、 $(n + s)$ は、5以下である。)

5) 10H-フェノチアジン-10-カルボン酸フェニルエステルが、式(I)における n が0または1の整数を示し、 s が0~2の整数を示し、 t 及び u が、各々、0~3の整数を示し、 X がハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基を示す化合物であり、ルイス酸が、塩化第二鉄、塩化アルミニウムおよび三塩化アンチモンからなる群から選択される少なくとも一種である請求項4記載の芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化方法。

6) 芳香族炭化水素が、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエン、*o*-ジクロロベンゼンおよび1-クロロ-2,5-ジメチルベンゼンからなる群から選択される少なくとも一種である請求項4記載の芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化方法。

7) 反応温度が、45~75℃である請求項4記載の芳香族炭化水素類の位置選択的核塩素化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ B01J31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-125251, A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), July 4, 1985 (04. 07. 85), Claim; page 2, upper right column, line 7 to lower right column, line 15; page 3, upper left column, lines 9 to 11 (Family: none)	1 - 7
PA	JP, 8-267928, A (New Oji Paper Co., Ltd.), October 15, 1996 (15. 10. 96), Claim (Family: none)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 12, 1997 (12. 08. 97)

Date of mailing of the international search report

August 19, 1997 (19. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B01J 31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B01J 31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1997
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案掲載公報	1996-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-125251, A (イハラケミカル工業株式会社) 4. 7月. 1985 (04. 07. 85), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右側第7行-右下欄第15 行, 第3頁左上欄第9-11行 (ファミリーなし)	1 - 7
PA	JP, 8-267928, A (新王子製紙株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 97

国際調査報告の発送日

19.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4D

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3422